

Recht PCT/PTO 27 JUL 2004

501,915

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/064559 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09K 19/46**,  
19/58, 19/02, 19/04

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/00944**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Januar 2003 (30.01.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität: **Aug 04**  
102 03 938.0 1. Februar 2002 (01.02.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LEYRER, Rein-**  
**hold [DE/DE];** Wasgauring 4, 67125 Dannstadt (DE).  
**RAMKUMAR, Dhruva [IN/IN];** Nariman Road, Vile  
Parle (East), Mumbai 400057 (IN). **SCHÖPKE, Holger**  
**[DE/DE];** Bannholzweg 49, 69151 Neckargemünd (DE).

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4,  
67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **AQUEOUS MINI-EMULSIONS WHICH ARE STABLE IN STORAGE AND BASED ON CHOLESTERIC MIX-  
TURES**

(54) Bezeichnung: **LAGERSTABILE WÄSSRIGE MINIEMULSIONEN VON CHOLESTERISCHEN GEMISCHEN**

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous mini-emulsion which is stable in storage, the dispersed phase of said mini-emulsion comprising a cholesteric mixture. The invention also relates to a method for producing said mini-emulsion, and to the use of the same for coating and imprinting suitable substrates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine lagerstabile wässrige Miniemulsion, deren disperse Phase ein cholesterisches Gemisch umfasst, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zum Beschichten und Bedrucken geeigneter Substrate.

WO 03/064559 A1

**BEST AVAILABLE COPY**

## Lagerstabile wässrige Miniemulsionen von cholesterischen Gemischen

### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile wässrige Miniemulsionen, deren disperse Phase ein cholesterisches Gemisch umfasst, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

10

Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hin-

15  

sichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1974).

20  

Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, dass die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte chirale nematische (cholesterische) Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige

25  

Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wodurch die chiral nematische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterol-

30  

rolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970)).

35  

Die chirale nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der chiralen nematischen Schicht entsteht. Entspricht die Ganghöhe der helixartigen Überstruktur der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Grandjean-Textur. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich

40  

erscheinenden Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten

45

Lichts einer chiral nematischen Schicht variiert werden. Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten.

- 5 Cholesterische Effektpigmente sind bekannt. So beschreibt z.B. die DE-A-197 38 369 Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen. Zur Herstellung dieser Pigmente wird flüssigkristallines Material auf einen Träger aufgebracht, orientiert und gegebenenfalls vernetzt. Die cholesterische
- 10 Schicht wird dann vom Träger abgelöst und zerkleinert. Die so erhaltenen Pigmente werden in der Regel in Form von Lacken oder Druckfarben zum Beschichten oder Bedrucken eingesetzt. Von Nachteil ist dabei zum einen die Notwendigkeit der Verwendung von organischen Lösungsmitteln zum Verdünnen des flüssigkristallinen
- 15 Materials vor dem Aufbringen auf den Träger und der Pigmente, wenn sie in Lacken oder Druckfarben verwendet werden, und zum anderen die vielstufige Verfahrensweise zum Herstellen der Pigmente.
- 20 Die EP-A-0 793 693 beschreibt wässrige Dispersionen cholesterischer Gemische, die zwingend die Anwesenheit von Dispergierhilfsmitteln erfordern. Versuche der Anmelderin haben jedoch gezeigt, dass die Anwesenheit von Dispergierhilfsmitteln die Farbeffekte der Beschichtungen negativ beeinflusst. Weiterhin erwähnt die EP-
- 25 A-0 796 693 wässrige Miniemulsionen cholesterischer Gemische mit einer Lagerstabilität von mehreren Wochen, ohne aber ein Herstellungsbeispiel dafür anzugeben. Heutige Anforderungen an Emulsionen verlangen jedoch eine Lagerstabilität von mehreren Monaten.
- 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Überwindung der dargestellten Nachteile des Standes der Technik.

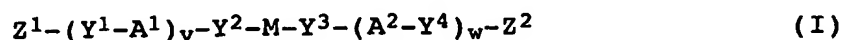
Die Aufgabe konnte durch eine lagerstabile wässrige Miniemulsion gelöst werden, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:

- 35
- a) wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer, ausgewählt unter polyfunktionell polymerisierbaren Monomeren, monofunktionell polymerisierbaren Monomeren oder Gemische davon;
- 40
- b) wenigstens eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- c) wenigstens ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer.
- 45

## 3

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Mikroemulsion" eine Emulsion, deren disperse Phase eine volumenmittlere Tröpfchengröße im Bereich von 100 nm bis 1 µm aufweist (vgl. Römpp, Lexikon der Chemie, 10. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, Bd. 4, S. 2502). Vorzugsweise weist die disperse Phase eine volumenmittlere Tröpfchengröße im Bereich von 100 bis 600 nm, besonders bevorzugt von 200 bis 500 nm und insbesondere von 300 bis 400 nm auf.

- 10 Das achirale nematische polyfunktionell polymerisierbare Monomer ist vorzugsweise difunktionell polymerisierbar und entspricht vorzugsweise der allgemeinen Formel I



15  
worin

20  $Z^1, Z^2$  für gleiche oder verschiedene reaktive Gruppen stehen, über die eine Polymerisation erfolgen kann, bzw. Reste, die solche reaktiven Gruppen enthalten, wobei es sich bei den reaktiven Gruppen um C=C-Doppelbindungen, C≡C-Dreifachbindungen, Oxiran-, Thiiran-, Aziran-, Cyanat-, Thiocyanat-, Isocyanat-, Carbonsäure-, Hydroxy- oder Aminogruppen handelt, wobei C=C-Doppelbindungen besonders bevorzugt sind;

25  $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4$  unabhängig voneinander für eine chemische Bindung, O, S, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CO-N(R)-, -N(R)-CO-, -N(R)-CO-O-, -O-CO-N(R)-, -N(R)-CO-N(R)-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, vorzugsweise -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- stehen,

wobei R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht;

35  $A^1, A^2$  für gleiche oder verschiedene Spacer stehen, beispielsweise lineare C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylengruppen, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylengruppen, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein können, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete Aminsubstituenten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylketten durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können; und wobei besonders bevorzugt  $A^1$  und  $A^2$  für -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> mit n = 2 bis 6 stehen;

45  $v, w$  für 0 oder 1 steht;

4

M eine mesogene Gruppe bedeutet, die vorzugsweise die allgemeine Formel II besitzt:



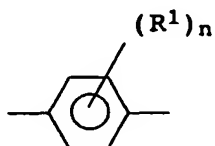
5

worin

10

T für gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste, vorzugsweise 1,4-gebundene unsubstituierte oder 1- bis mehrfach, z.B. 1- bis 4-fach, substituierte Benzolringe steht,

15



20

worin

25

$R^1$  für Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN, vorzugsweise für Chlor, Brom oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und insbesondere für Methyl steht; und

30

n für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 und insbesondere für 0 oder 1 steht;

35

$Y^5$  für gleiche oder verschiedene Brückenglieder  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-CH_2-S-$ ,  $-S-CH_2-$ ,  $-CH=N-$  oder  $-N=CH-$  oder eine direkte Bindung, vorzugsweise  $-CO-O-$  oder  $-O-CO-$  steht, und

40

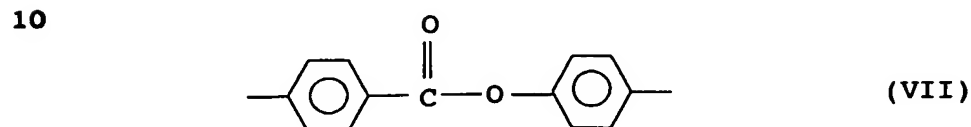
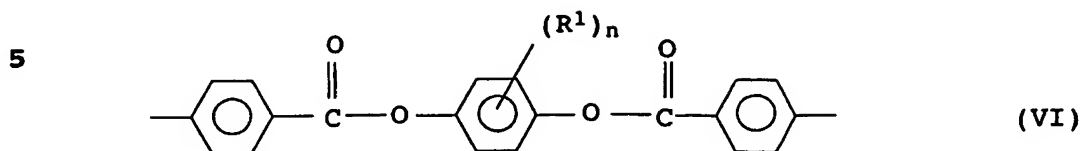
m eine ganze Zahl von 0 bis 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2, bedeutet.

Vorzugsweise enthält die mesogene Gruppe einen substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein, insbesondere einen Methyl-substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein, oder einen unsubstituierten Benzol-Baustein.

45

## 5

Besonders bevorzugte mesogene Gruppen weisen die folgenden Strukturen VI oder VII auf:



15 worin

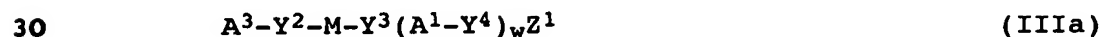
$R^1$  für Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN steht und

20

$n$  für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht.

Besonders bevorzugt steht in der mesogenen Gruppe VI  $R^1$  für Chlor, Brom oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, und insbesondere für Methyl und  $n$  für 0 bis 2, insbesondere für 0 oder 1.

Das achiral nematische monofunktionell polymerisierbare Monomer entspricht vorzugsweise der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb



oder



35

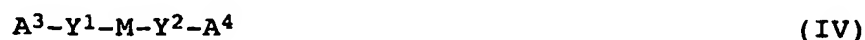
wobei  $Z^1$ ,  $A^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $M$ ,  $v$  und  $w$  die oben genannten Bedeutungen besitzen und  $A^3$  für eine lineare  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkylgruppe, vorzugsweise  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein kann, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete Aminsubstituenten  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylgruppen durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können und wobei  $A^3$  besonders bevorzugt für  $CH_3(CH_2)_1$ -Gruppen mit  $1 = 1$  bis 7 steht.

40

45

## 6

Die achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung entspricht vorzugsweise der allgemeinen Formel IV



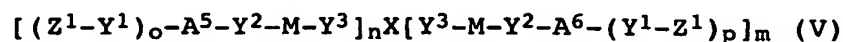
5

wobei

$A^3$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ , und M die oben genannten Bedeutungen besitzen und  $A^4$  wie  $A^3$  definiert ist.

10

Das chirale di- oder monofunktionell polymerisierbare Monomer entspricht vorzugsweise der Formel V



15

wobei

$Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  und M wie oben definiert sind,

20

o, p für 0 oder 1 stehen, wobei o und p nicht gleichzeitig für 0 stehen dürfen,

$A^5$  und  $A^6$  gleich oder verschieden sind und

25

$A^5$  wie  $A^1$  definiert ist, wenn o=1 ist bzw. wie  $A^3$  definiert ist, wenn o=0 ist;

$A^6$  wie  $A^1$  definiert ist, wenn p=1 ist bzw. wie  $A^3$  definiert ist, wenn p=0 ist;

30

n, m für 0, 1 oder 2 stehen, wobei die Summe n+m gleich 1 oder 2 ist; und

X für einen chiralen Rest steht.

35

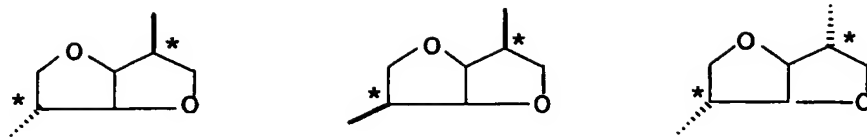
Von den chiralen Resten X der Verbindungen der allgemeinen Formel V sind unter anderem aufgrund der leichteren Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Dinaphthyl- oder Diphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Alkoholen oder  
40 Aminosäuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

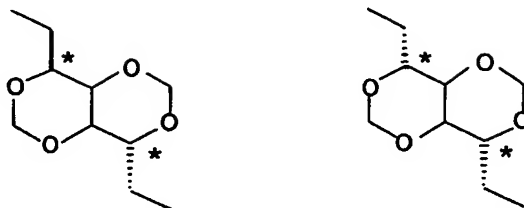
45

7

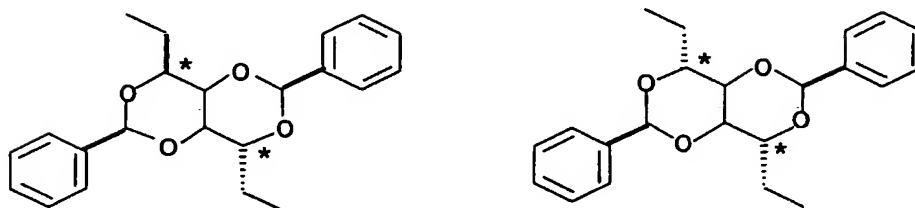
5



10



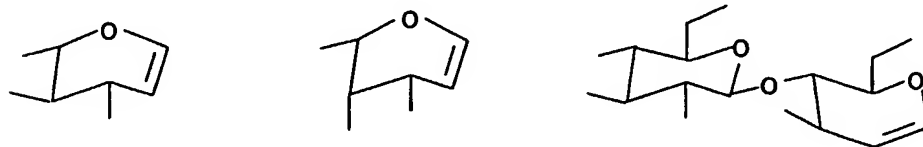
15



20



25



30

35



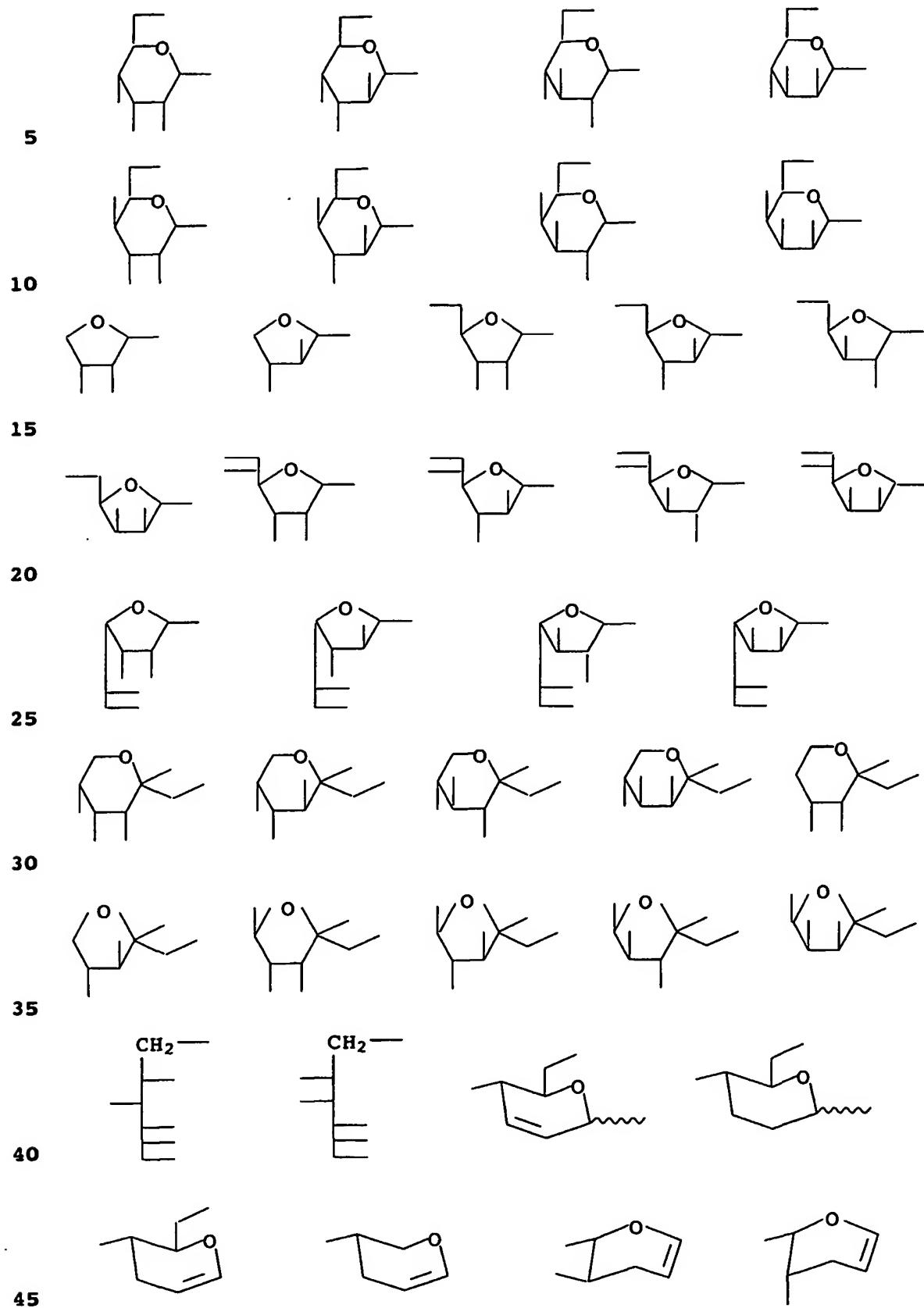
40



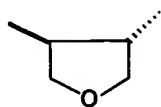
45



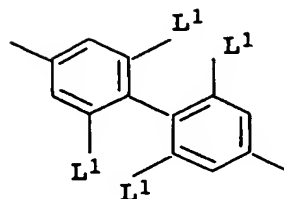
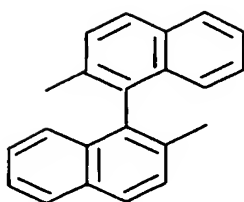
8



5



9

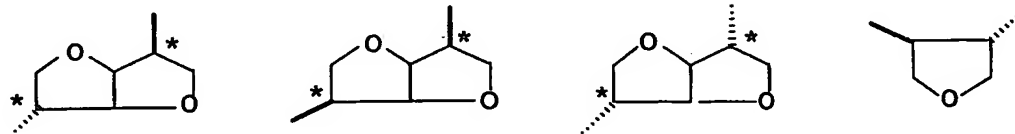


wobei

10  $L^1$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen,  $COOR^2$ ,  $OCOR^2$ ,  $NHCOR^2$  ist und  $R^2$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Wasserstoff steht.

Besonders bevorzugt sind

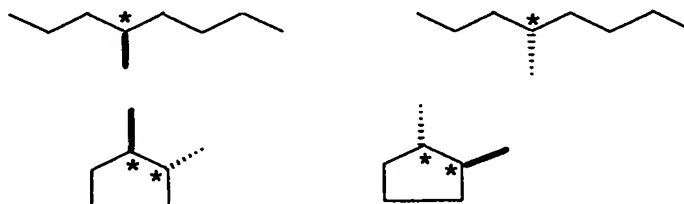
15



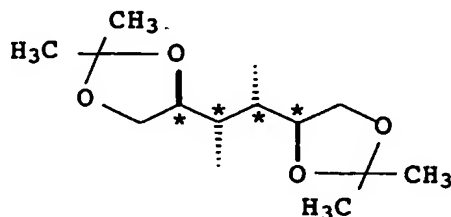
20

Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende Strukturen aufweisen:

25



30



35

In obiger Definition für die Gruppen  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $A^5$ ,  $A^6$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  und  $L^1$  stehen  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl;

45

## 10

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy steht insbesondere für Alkoxygruppen, deren Alkyl-  
5 rest den oben genannten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen entspricht; und

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylen steht insbesondere für Alkylengruppen, die sich von den oben genannten C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen ableiten, sowie für die linearen C<sub>21</sub>-C<sub>30</sub>-Analoga.

10

Ist in Formel I des achiralen nematischen difunktionell polymerisierbaren Monomers n gleich 0, so enthält die Miniemulsion vorzugsweise wenigstens noch ein achirales, nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer, in dem n ungleich 0 ist.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die disperse Phase der Miniemulsion folgende Komponenten:

- 20 a1) wenigstens ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;
- a2) wenigstens zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere;
- 25 b) wenigstens eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- c) wenigstens ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer,

30

wobei die nematischen und chiralen Verbindungen wie oben beschrieben definiert sind. Vorzugsweise weisen die nematischen Komponenten die gleiche mesogene Gruppe auf.

35 Besonders bevorzugt umfasst die disperse Phase folgende Komponenten:

- 40 a1) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;
- a2) zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere;
- 45 b) eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und

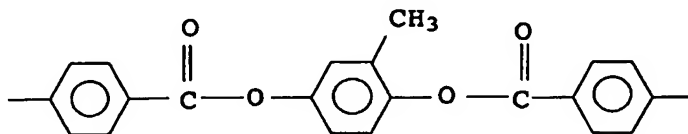
## 11

- c) ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer,

wobei die nematischen Komponenten die gleiche mesogene Gruppe  
5 aufweisen.

Die nematischen und chiralen Verbindungen sind wie oben beschrieben definiert. Vorzugsweise enthält die mesogene Phase der nematischen Komponenten a1), a2) und b) einen 1- bis 4-fach substituierten Benzolbaustein, besonders bevorzugt einen 1- bis 4-fach substituierten 1,4-Dioxybenzolbaustein, wobei die Substituenten ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyloxy, CHO oder CN, vorzugsweise unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor und Brom, besonders bevorzugt unter Chlor und Methyl und insbesondere unter Methyl. Besonders bevorzugt ist der Benzolbaustein einfach substituiert. Insbesondere handelt es sich um einen methylsubstituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein. Eine besonders bevorzugte mesogene Gruppe weist folgende Struktur auf:

20



25

Besonders bevorzugt umfasst die disperse Phase folgende Komponenten:

- 30 a1) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;
- a2) zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere;
- 35 a3) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;
- b) eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- 40 c) ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer,

45

## 12

wobei die nematischen Komponenten a1), a2) und b) die gleiche mesogene Gruppe aufweisen und a3) eine von dieser verschiedene mesogene Gruppe aufweist.

5 Die nematischen und chiralen Verbindungen sind wie oben beschrieben definiert. Für die mesogene Phase der nematischen Komponenten a1), a2) und b) gelten die obigen Ausführungen. Die mesogene Phase der nematischen Komponente a3) enthält vorzugsweise unsubstituierte Benzolbausteine.

10

Die disperse Phase der Miniemulsion enthält vorzugsweise 60 bis 99 Mol%, besonders bevorzugt 65 bis 99,7 Mol%, der Komponenten a1), a2) und b), 0 bis 39 Mol%, besonders bevorzugt 0 bis 34 Mol%, Komponente a3) und 0,3 bis 10 Mol%, besonders bevorzugt 0,3 15 bis 5 Mol%, insbesondere 0,5 bis 3 Mol%, der Komponente c).

Das Molverhältnis der Komponenten a1) : a2) : b) beträgt vorzugsweise 1 : 1,5-3,0 : 0,5-1,5, besonders bevorzugt 1 : 1,8-2,3 : 0,8-1,4.

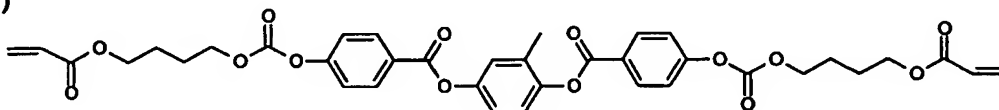
20

Das Molverhältnis der Komponenten a1) : a2) : b) : a3) beträgt vorzugsweise 1 : 1,5-3,0 : 0,5-1,5 : 1,5-3,5; besonders bevorzugt 1 : 1,8-2,3 : 0,8-1,4 : 1,8-3,0.

25 In einer besonderen Ausführungsform enthält die disperse Phase folgende Komponenten:

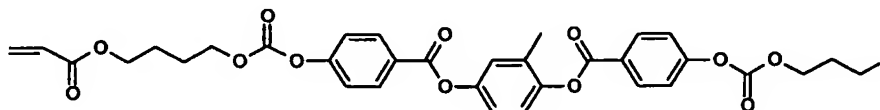
a1)

30



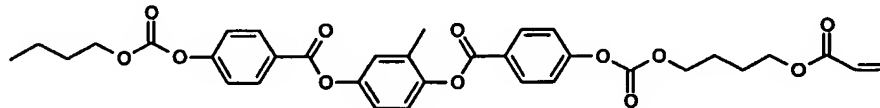
a2)

35



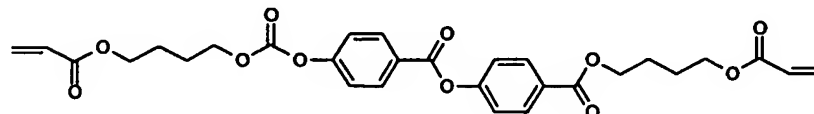
und

40



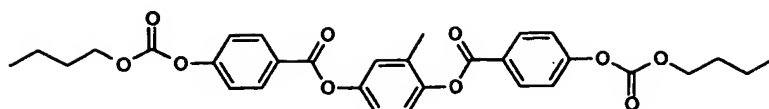
a3)

45



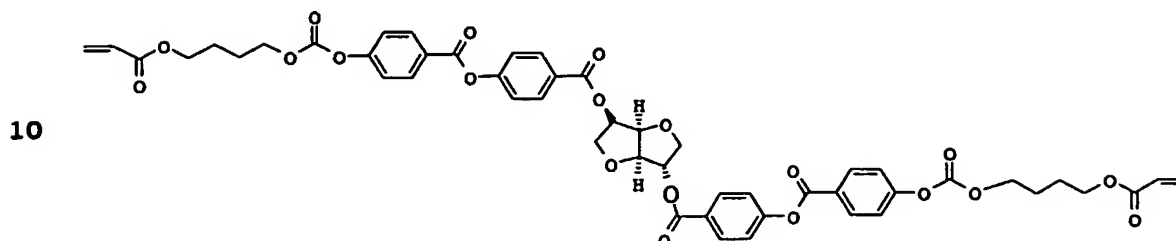
13

b)



5

c)



10

15

Zuätzlich kann die disperse Phase der Miniemulsion bis zu 5 Gew.-% Hilfsstoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase, enthalten. Zu den Hilfsstoffen zählen unter anderem UV-Stabilisatoren, Emulgatoren, Rheologiemodifizierungsmittel und Substratbenetzungsadditive.

Als Emulgatoren können sowohl nichtionische als auch vorzugsweise ionische verwendet werden. Zu den bevorzugten ionischen Emulgatoren zählen Salze der C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfonsäuren oder -carbonsäuren, besonders bevorzugt die Alkalisalze und insbesondere die Natriumsalze, sowie die Sulfosuccinate, z.B. Di(2-ethylhexyl)sulfosuccinat.

Gegebenenfalls enthält das polymerisierbare oder vernetzbare Gemisch auch Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse. Hierfür eignen sich z.B. Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylats, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydrobenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenztriazols, Sallicylsäureester, Orthohydroxyphenyl-s-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Rheologiemodifizierungsmittel erhöhen die Viskosität und verbessern die Verlaufs- und Auftragungseigenschaften. Besonders geeignete Rheologiemodifizierungsmittel sind die sogenannten assoziativen Polyurethanverdicker. Dies sind hydrophobe modifizierte Polyalkylenoxid-Urethane, insbesondere Polyethylenoxid- oder Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Urethane, und deren Blockpolymere. Zu den bevorzugten, kommerziell erhältlichen Urethan-Verdickern zählen Rheolate® von der Fa. Kronos Titan GmbH, Rheox, Inc., Bermadol® von der Fa. Langen & Co., Collacral® LR 8990, Collacral®

## 14

PU 75 und Collacral® PU 85 von der BASF AG sowie die Acrysole® von der Fa. Rohm & Haas. Besonders bevorzugt wird Acrysol RM-8 verwendet. Soll vor allem die Viskosität erhöht werden, so sind auch die Quellverdicker Alcoprint® der Fa. Allied Colloids/Ciba 5 und Lutexal HEF bzw. HIT von der BASF AG geeignet.

Substratbenetzungsadditive verbessern das Benetzungs- und Spreitungsverhalten der Emulsion auf dem Substrat. Zu den geeigneten Substratbenetzungsadditiven zählen nichtionische Tenside, Poly-  
10 ether-modifizierte Polysiloxane sowie Gemische davon. Zu den besonders geeigneten, kommerziell erhältlichen Substratbenetzungsadditiven gehören Tego® Wet 260 der Fa. Tego Chemie sowie die Byk® Silikonadditive der Reihe Byk 3xx der Fa. Byk Chemie und Gemische verschiedener Byk 3xx-Additive.

15

Die Emulgatoren werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase eingesetzt. Die Rheologiemodifizierungsmittel werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu 1,5  
20 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase eingesetzt. Die Substratbenetzungsadditive werden in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase eingesetzt.

25

Um den Farbeindruck zusätzlich zu modifizieren, können der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegebenenfalls in geringer Menge, wie z.B. bis zu 20 Gew.-% Pigmente oder Farbstoffe zugesetzt werden. Als nichtlimitierende Beispiele können genannt werden: anor-  
30 ganische Verbindungen wie beispielsweise feinstteilige transparente plättchenförmige Pigmente, wie diejenigen unter dem Namen Mica von der Fa. Merck vertriebenen, Eisenoxide, Titanoxid und Ruß, oder organische Verbindungen, wie z.B. solche aus den Klassen der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metall-  
35 salze, Disazopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren  
40 Salze.

Die Miniemulsion kann außerdem, wenn sie photochemisch gehärtet werden soll, Photoinitiatoren in einer Menge von 2 bis 5 Gew.-%, im Falle der Härtung unter Inertgas von 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen  
45 auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase, enthalten. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutyl-benzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid,

## 15

- 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon,  
2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on,  
Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon,  
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon,  
5 perfluorierte Diphenyltitanocene,  
2-Methyl-1-(4-[methylthio]-phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon,  
2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on,  
4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon,  
2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyldiphenyl-sulfid,  
10 Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Mischungen von  
2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon,  
2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon,  
Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und  
4-Methylbenzophenon, Benzophenon,  
15 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)  
( $\eta^6$ -isopropylphenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat,  
Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat oder Mischungen von  
Triphenylsulfoniumsalzen, sowie Butandioldiacrylat,  
Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat,  
20 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylacrylat,  
Trimethylolpropantriacyrlat und Tripropylenglykoldiacrylat.

Vorzugsweise werden Photoinitiatoren verwendet, die nicht zu einer Vergilbung führen, beispielsweise Benzophenon- oder Morpholinverbindungen.  
25

Die erfindungsgemäße Miniemulsion enthält 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 60 Gew.-%, disperse Phase, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

30

- Durch die erfindungsgemäße Ausgestaltung der Zusammensetzung der dispersen Phase wird deren Tropfenbildung und damit die Überführung in eine wässrige Miniemulsion besonders erleichtert. Aufgrund des geringen Anteils an Bindemitteln, Dispergiermitteln und  
35 Verdickungsmitteln sowie Emulgatoren kann im Vergleich zu wässrigen Dispersionen des Standes der Technik eine Beschichtung mit überraschend vorteilhaftem Farbflopp, Glanz und Farbstärke erzeugt werden. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Miniemulsion liegt darin, dass keine organischen Lösungs- oder Verdünnungsmittel verwendet werden und sie dadurch umweltschonender  
40 ist. Zudem ist sie mit einer Lagerstabilität von wenigstens 6 Monaten wesentlich lagerstabiler als alle bisher bekannten wässrigen Emulsionen cholesterischer Gemische.

45



## 16

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen wässrigen Miniemulsion, die wie oben beschrieben gekennzeichnet ist.

- 5 Hierzu werden alle Bestandteile der dispersen Phase in konventioneller Weise in Wasser emulgiert und die dabei erhältliche konventionelle Emulsion anschließend mit einem Hochdruckhomogenisator behandelt. Die Komponenten der Emulsion können entweder alle vorgelegt werden oder das leicht erwärmte cholesterische Gemisch  
10 zu der wässrigen Phase, die gegebenenfalls Hilfsstoffe enthält, gegeben werden.

- Die konventionelle Herstellung einer Emulsion erfolgt durch Einbringen von Energie in die Mischung, unter anderem durch Schüt-  
15 teln, Schlagen, Rühren, turbulentes Mischen, Einspritzen einer Flüssigkeit in die andere, Schwingungen und Kavitation in der Mischung, z.B. Ultraschall. Hierzu verwendet man dynamische oder statische Systeme, z.B. Rührkessel, Rührwerksmühlen, Walzenstühle, Rotor-Stator-Systeme, Emulgierzentrifugen, Kolloidmühlen,  
20 Zahnkranzdispergiermaschinen, Ultraschallhomogenisatoren, Strahldispergatoren, Scherspaltmixer und andere Systeme, die dem Fachmann hinreichend bekannt sind. Besonders bevorzugt wird ein Ultra-Turrax verwendet.

- 25 Bei der hierbei erhältlichen Emulsion handelt es sich um eine Makroemulsion, d.h. um eine Emulsion, deren disperse Phase einen volumenmittleren Teilchendurchmesser im  $\mu\text{m}$ -Bereich aufweist.

- Diese Makroemulsion wird anschließend mit einem Hochdruckhomogenisator behandelt. Geeignete Hochdruckhomogenisatoren enthalten  
30 abrasionsresistente Scheraggregate. Hierzu gehören beispielsweise die Hochdruckhomogenisatoren der Firmen APV Invensys, Bran & Lütke (Typ Meganizer) und Niro Soavi. Das Prinzip beruht darauf, dass man die Voremulsion mit einer Hochdruckpumpe auf etwa 400  
35 bis 1000 bar bringt, durch einen Ringspalt beschleunigt und entspannt. Besonders bevorzugt wird jedoch der Mikrofluidizer der Fa. Microfluidics mit abrasionsfesten Y- und Z-Kammern eingesetzt. Das Gemisch wird dabei bei einem Druck von 50 bis 2000 bar, vorzugsweise von 500 bis 1500 bar und insbesondere bei etwa  
40 1000 bar homogenisiert.

- Bei der hierbei erhältlichen Emulsion handelt es sich um eine Miniemulsion, d.h. um eine Emulsion, deren disperse Phase einen volumenmittleren Teilchendurchmesser von etwa 100 nm bis 1  $\mu\text{m}$  auf-  
45 weist. Bevorzugt weist die disperse Phase einen volumenmittleren

## 17

Teilchendurchmesser von 100 bis 600 nm, besonders bevorzugt von 200 bis 500 und insbesondere von 300 bis 400 nm auf.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwen-  
5 dung der oben beschriebenen Miniemulsion zum Beschichten und Be-  
drucken von flexiblen und starren Substraten sowie ein Verfahren  
zum Beschichten und Bedrucken von flexiblen und starren Substra-  
ten mit der erfindungsgemäßen Miniemulsion. Insbesondere die Eig-  
nung zur Beschichtung starrer und flexibler Substrate stellt ei-  
10 nen weiteren signifikanten Vorteil der erfindungsgemäßen Formu-  
lierungen dar, die im Gegensatz zu bekannten Mischungen nicht  
oder nur gering verspröden.

Zu den geeigneten Substraten zählen Papier, Karton, Leder, Fo-  
15 lien, Zellglas, Textilien, Kunststoff, Glas, Keramik und Metall.  
Vorzugsweise weist das Substrat eine gedeckte Farbe auf.

Die Miniemulsion kann zum Beschichten oder Bedrucken sowohl un-  
verdünnt als auch mit Wasser verdünnt verwendet werden. Bevorzugt  
20 wird sie in einer Konzentration von 30 bis 50 Gew.-%, besonders  
bevorzugt 35 bis 45 Gew.-%, beispielsweise etwa 40 Gew.-%, dis-  
perse Phase, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, einge-  
setzt. Geeignet sind jedoch auch höhere oder niedrigere Kon-  
zentrationen der dispersen Phase.

25

Zum Beschichten oder Bedrucken der Substrate wird die erfindungs-  
gemäße Miniemulsion auf das Substrat aufgebracht, gegebenenfalls  
orientiert, gegebenenfalls getrocknet und polymerisiert.

30 Das Aufbringen der cholesterischen Schicht auf das Substrat kann  
mittels üblicher Verfahren erfolgen, beispielsweise mittels Ver-  
fahren, die ausgewählt sind unter Luft-Rakel-Beschichtung, Rakel-  
beschichtung, Luftmesserbeschichtung, Quetschbeschichtung, Imprä-  
gnierbeschichtung, Umkehrwalzenbeschichtung, Transferwalzenbe-  
35 schichtung, Gravurbeschichtung, "Kiss-Coating", Gießbeschichtung,  
Spraybeschichtung, Spinbeschichtung oder Druckverfahren, wie  
Hoch-, Tief-, Flexo-, Offset-, Inkjet-, Buch-, Tampon-, Heißsie-  
gel- oder Sieb-Druckverfahren. Druckverfahren im Sinne der Erfin-  
dung sind aber auch solche, in denen das Beschichtungsmittel bei-  
40 spielsweise durch Anwendung eines Kugelschreibers oder eines  
Füllfederhalters auf ein Substrat aufgetragen wird. Die erfin-  
dungsgemäße Miniemulsion wird besonders bevorzugt im Inkjet-  
Druckverfahren eingesetzt. Die Trockenschichtdicke der aufgetra-  
genen Cholesterschicht liegt bei etwa 0,5 bis 15 µm, insbesondere  
45 bei etwa 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 µm.

## 18

Die Orientierung der cholesterischen Schicht erfolgt in der Regel spontan während des Auftragungsvorgangs, sie kann aber auch in einem nachgeschalteten Schritt erfolgen. In diesem Fall erfolgt die Orientierung mittels der bekannten Methoden, z.B. der Wechselwirkung der Flüssigkristallphase mit Orientierungsschichten, dem Anlegen elektrischer oder magnetischer Felder oder dem mechanischen Rakeln der Flüssigkristallschichten. Vorzugsweise erfolgt die Orientierung jedoch spontan unter Einwirkung der beim Auftragen wirkenden Scherkräfte.

10

Anschließend kann die aufgebraachte cholesterische Schicht mittels üblicher Verfahren, beispielsweise mit Heißluft, getrocknet werden. Zur Erzielung eines besonders ausgeprägten Farbfloppts wird die cholesterische Schicht kurz vor dem vollständigen Trocknen vorzugsweise nochmals mechanisch, beispielsweise mittels einer glatten Walze oder einer Reliefwalze, einer Rolle, durch Druckluft oder durch Plüsch, orientiert.

Die Polymerisation der cholesterischen Schicht kann thermisch, durch Elektronenstrahl oder vorzugsweise photochemisch erfolgen.

Nach der Polymerisation kann die cholesterische Schicht mit einer transparenten Schutzschicht, einem sogenannten Topcoat, versehen werden. Geeignete Topcoats umfassen alle dem Fachmann für das entsprechende Substrat bekannten Topcoats, auf die im einzelnen nachfolgend näher eingegangen wird. Bevorzugt ist das Topcoat unter solchen auf Polyurethan-, Polyesterurethan-, Polyesteracrylat- oder Nitrocelluloselack-Basis ausgewählt. Vorzugsweise ist die Schutzschicht photochemisch vernetzbar, wenn die Polymerisation der cholesterischen Schicht photochemisch erfolgt. In diesem Fall wird besonders bevorzugt die cholesterische Schicht nicht vollständig polymerisiert, so dass bei der anschließenden Vernetzung der Schutzschicht ein Teil der cholesterischen Schicht mit der Schutzschicht vernetzt wird. Vorzugsweise weist das Topcoat eine Schichtdicke von wenigstens 5 µm, besonders bevorzugt von wenigstens 10 µm, auf. Vorzugsweise enthält das Topcoat einen Lichtschutzwirkstoff. Günstigerweise beruht das Topcoat auf einem wässrigen System.

Die Beschichtung kann bei bestimmten Substraten, insbesondere bei Leder und Kunststoff, aber auch bei allen anderen der zuvor genannten Substrate, auch im Transferverfahren erfolgen. Hierzu wird eine mit einer cholesterischen Schicht beschichtete Folie (Transferfolie) auf das Substrat aufgebracht und die cholesterische Schicht unter Druck und/oder bei erhöhter Temperatur auf das Substrat transferiert. Gegebenenfalls kann das beschichtete Substrat mittels üblicher Verfahren nachgeprägt werden. Die Folie

## 19

verbleibt entweder als Schutzschicht auf dem beschichteten Substrat oder wird von diesem abgezogen. Im letzten Fall wird auf die cholesterische Schicht vorzugsweise noch ein Topcoat aufgetragen.

5

- Die Transferfolie, vorzugsweise eine Polyethylen-, Polyethylenterephthalat-, Polypropylen- oder Polyacetat-Folie, wird vorzugsweise vor dem Aufbringen der cholesterischen Schicht koronisiert, d.h. mit Elektronenstrahlen, Ionenstrahlen oder anderen Teilchenstrahlen gesputtert. Die Beschichtung mit der cholesterischen Miniemulsion, das Trocknen und Orientieren erfolgen wie zuvor beschrieben. Auf die cholesterische Schicht kann gegebenenfalls noch ein Haftvermittler aufgebracht werden, der eine verbesserte Haftung zwischen dem Substrat und den transferierten cholesterischen Schicht vermitteln soll.

15

Die Substrate werden vor dem Beschichten oder Bedrucken gegebenenfalls in geeigneter Weise behandelt.

- 20 Dabei werden die Substrate in der Weise vorbehandelt, dass eine möglichst geschlossene, wenig saugfähige und glatte Oberfläche entsteht.

- Die Vorbehandlung cellulosehaltiger Substrate, wie Papier, Karton und auch Holz, umfasst vorzugsweise das Beschichten (Primern) des Substrats mit einem Gemisch, das vorzugsweise wenigstens ein Harz umfasst. Vorzugsweise ist das Harz ausgewählt unter Aminoplasten, wie Melaminharze und Harnstoffharze, und Acrylatharzen. Besonders bevorzugt umfasst das Harz ein Melaminharz, insbesondere ein Melamin-Formaldehyd-Harz. Besonders bevorzugte Gemische zur Beschichtung cellulosehaltiger Substrate umfassen ein Melaminharz, ein Harnstoffharz und ein Acrylatharz und sind in der EP-B 384 506 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Grundsätzlich geeignet sind auch Acrylatharze allein; die Verwendung einer Beschichtung, deren Hauptkomponente ein Aminoplast, insbesondere ein Melaminharz ist, ist jedoch insbesondere bei Papier und Pappe bevorzugt.

30

35

- Die Vorbehandlung von Leder erfolgt in allgemein bekannter Weise durch Imprägnieren und/oder Grundieren. Soll das Leder im Transferverfahren beschichtet werden, wird auf das grundierte/imprägnierte Leder vorzugsweise ein Haftvermittler aufgetragen. Als Haftvermittler werden vorzugsweise solche auf Polyurethan-Basis verwendet, beispielsweise Luphen® oder Astacin® Grund UH der

40

45 BASF AG.

## 20

Die Vorbehandlung von Kunststoffen, die als Transferfolien eingesetzt werden, erfolgt vorzugsweise, wie bereits beschrieben, durch Koronisieren.

- 5 Die Vorbehandlung von Textilien erfolgt vorzugsweise in Form einer Feinbeschichtung auf Polyurethan-Basis. Vorzugsweise ist die Oberfläche silikonfrei.

- 10 Nach dem Aufbringen der cholesterischen Schicht kann diese noch mit einer geeigneten Schutzschicht, einem sogenannten Topcoat, versehen werden. Bevorzugt verwendet man wäßrige Topcoats.

- Geeignete Schutzschichten für cellulosehaltige Substrate werden vorzugsweise mit den Produkten der Laromer®-Gruppe der BASF AG  
15 sowie insbesondere mit dem Produkt HH 52-0104 der BASF Coatings erhalten.

- Geeignete Schutzschichten für Leder umfassen vorzugsweise Polyurethane, insbesondere aliphatische Polyurethane, und Polyacrylate. Zur Erhöhung des Glanzes können die Schutzschichten übliche Glanzverbesserungsmittel, wie Wachse, Casein, etc. enthalten.  
20 Vorzugsweise wird auf das mit der cholesterischen Schicht beschichtete Leder vor dem Aufbringen des Topcoats ein Haftvermittler aufgetragen.

- 25 Geeignete Schutzschichten für Kunststoffe entsprechen denen für cellulosehaltige Substrate.

- Natürlich kann die erfindungsgemäße cholesterische Miniemulsion auch zu cholesterischen Effektpigmenten verarbeitet werden. Die Vorgehensweise entspricht hierbei den aus dem Stand der Technik, beispielsweise der DE-A 197 38 369, bekannten Verfahren zur Herstellung cholesterischer Effektpigmente, die das Aufbringen einer cholesterischen Schicht auf einen Träger, gegebenenfalls das Orientieren der Schicht, Trocknen, Polymerisieren, Ablösen der gehärteten Schicht vom Träger und Zerkleinern zu Pigmenten umfassen.  
30  
35

- Ein Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen Miniemulsion zum Beschichten oder Bedrucken ist die Fähigkeit der spontanen Orientierung der cholesterischen Phase, die dadurch das Beschichten oder Bedrucken von Substraten mit komplexeren geometrischen Formen und auf unterschiedlichen Materialien ermöglicht.  
40

- 45 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Zweikomponentensystem, das zwei erfindungsgemäße lagerstabile wässrige Miniemulsionen enthält, die sich, z.B. bei ansonsten glei-

## 21

cher Zusammensetzung, lediglich in der Konzentration der Komponenten c) unterscheiden. Vorzugsweise sind die Konzentrationen der Komponente c) jeweils so gewählt, dass die 1. Emulsion eine LC-Effektbeschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 300 bis 380 nm und die zweite Emulsion eine LC-Effektbeschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 700 bis 800 nm ergibt. LC steht für Liquid Crystal (Flüssigkristalle). Mischt man diese zwei Miniemulsionen, so kann man in Abhängigkeit der Anteile der beiden Emulsionen LC-Beschichtungen mit definierten Reflexionswellenlängen erzeugen, wobei alle Farbtöne mit Reflexion zwischen 400 und 630 nm einstellbar sind. Die erforderliche Konzentration der Komponente c) ist dabei von der Schichtdicke der cholesterischen Schicht, der Eigenfarbe des Substrates und anderen Faktoren abhängig.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des oben definierten Zweikomponentensystems zum Beschichten oder Bedrucken von flexiblen und starren Substraten sowie ein Verfahren zum Beschichten oder Bedrucken von flexiblen oder starren Substraten mit dem oben definierten Zweikomponentensystem. Hierbei erfolgt nach dem Mischen zweier erfindungsgemäßer Miniemulsionen, die sich im Wesentlichen nur in der Konzentration der Komponente c) unterscheiden, das Beschichten oder Bedrucken von Substraten wie oben beschrieben.

Das Zweikomponentensystem wird besonders bevorzugt in Druckverfahren, insbesondere in Düsendruckverfahren wie das Inkjet-Druckverfahren, verwendet. Unter Düsendruckverfahren sollen solche Druckverfahren verstanden werden, bei denen aus einer oder mehreren Düsen Tropfen definierter Farbe bzw. solche, die eine definierte Farbe erzeugen, austreten. Dabei überlagern sich zwei oder mehrere Tropfen gleicher oder unterschiedlicher Farbe bzw. Farberzeugung, wodurch die gesamte Farbskala des sichtbaren Spektrums erzeugt werden kann. Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Zweikomponentensystems ist es von Vorteil, dass nur zwei Miniemulsionen benötigt werden, um das gesamte Farbspektrum zu erzeugen. Vorzugsweise werden diese so gewählt, dass die eine Emulsion eine Beschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 300 bis 400 nm und die zweite Emulsion eine Beschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 600 bis 800 nm ergibt. Wird nicht auf schwarzem Untergrund gedruckt, so ist es von Vorteil, das Zweikomponentensystem zusätzlich mit schwarzer Druckfarbe, beispielsweise mit schwarzer Inkjet-Tinte, zu kombinieren. Je nach Untergrund und Auftragsmenge der beiden Miniemulsionen erhält man Effektbeschichtungen mit unterschiedlichen Farbflopps

## 22

und Brillanz. Vorzugsweise wird nach dem Austreten der Farbtropfen die Beschichtung mit UV-Strahlung bestrahlt und gehärtet.

Die folgenden Beispiele sollen der Erläuterung der Erfindung dienen, ohne sie jedoch dabei einzuschränken.

## 1. Herstellungsbeispiel

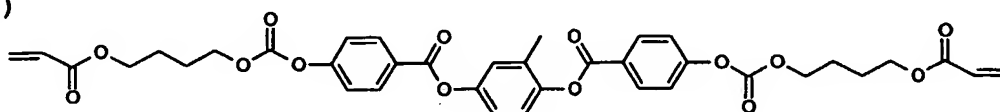
## 1.1 Herstellung einer Miniemulsion

10

Ansatz: 842,0 Gew.-Teile Cholestermischung

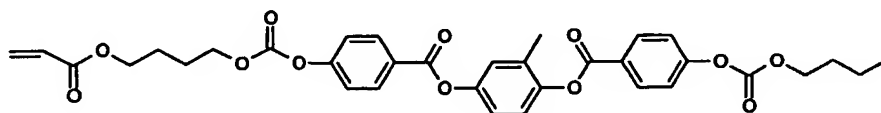
a1)

15



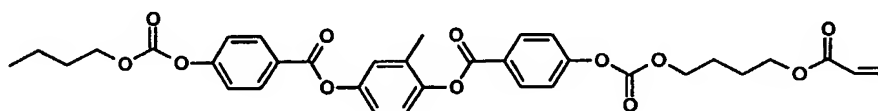
a2)

20



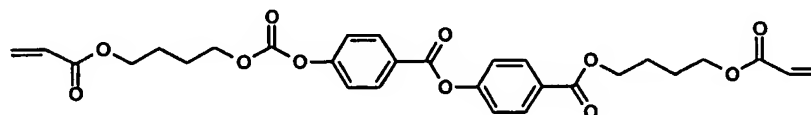
und

25



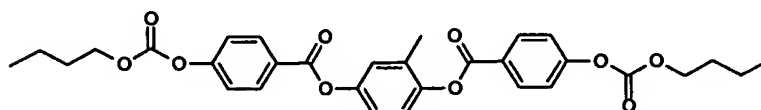
a3)

30



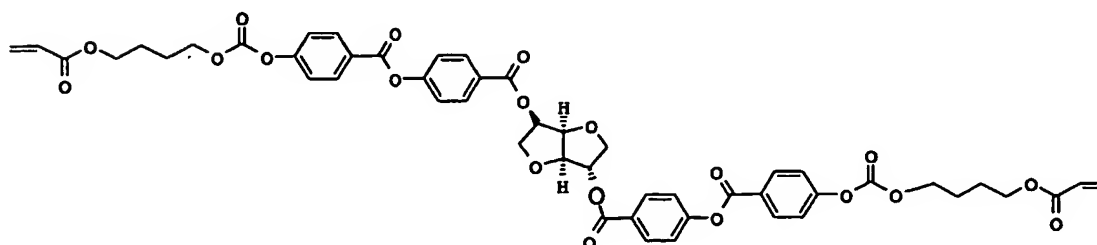
b)

35



c)

40



45

## 23

42,1 Gew.-Teile Emulgator K30 (Bayer; ein überwiegend sekundäres C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-Natriumsulfonat; 40 %ig in Wasser)

24,1 Gew.-Teile Acrysol® RM-8 (Rhom & Haas; Polyurethanverdicker;  
5 35 %ig in Propylenglycol/Wasser)

8,4 Gew.-Teile Tego® wet 260 (Tego Chemie; Substratbenetzungsad-  
ditiv; 10 %ig verteilt in Wasser)

10 529,0 Gew.-Teile Wasser.

Die cholesterische wässrige Mischung wurde mit Hilfe eines Ultra-  
Turrax voremulgiert. Nach einer Emulgierzeit von 15 min erhielt  
man eine Voremulsion mit einer Teilchengröße von 1 bis 2 µm. Die  
15 Voremulsion wurde anschließend mit einem Microfluidizer der Fa.  
Microfluidics mit Y- und Z-Kammer bei etwa 1000 bar homogeni-  
siert. Man erhielt eine wässrige, farblose Emulsion mit einer vo-  
lumenmittleren Teilchengröße zwischen 200 und 400 nm. Die Lager-  
stabilität betrug mehr als 6 Monate.

20

## 2. Anwendungsbeispiele

### 2.1. Erzeugung einer Effektfolienbeschichtung

25 a) Ein schwarz bedrucktes Papier wurde mit dem Primer HH 43-0171  
(BASF Coatings) beschichtet. Das Aufbringen der cholesteri-  
schen Schicht erfolgte auf einer Papierbahn- oder Folienbe-  
schichtungsmaschine. Hierzu wurde eine Miniemulsion (Minie-  
mulsion 1) aus 1. mit 4 Gew.-% eines 1:1 Gemisches der zwei  
30 Photoinitiatoren 2-Methyl-1[4-(methyl-thio)phenyl]-2-morpho-  
linopropan-1-on und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton ver-  
setzt und auf eine Konzentration von 40 Gew.-% disperse Phase  
mit Wasser verdünnt. In dieser Miniemulsion 1 betrug die Kon-  
zentration der nematischen Komponenten a1), a2), a3) und b)  
35 96,2 Gew.-%, diejenige der chiralen Komponente c) 3,8 Gew.-%,  
bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a1), a2), a3),  
b) und c). Die nematischen Komponenten a1), a2), b) und a3)  
lagen in einem Molverhältnis von 1,0 : 2,2 : 1,3 : 2,7 vor.  
Die verdünnte Emulsion wurde mittels einer Pumpe unter leicht-  
40 tem Überdruck an eine gekammerte Gravurwalze geführt, von wo  
sie dann über eine Gummiwalze unter Verwendung einer gegen-  
läufigen Anpresswalze auf die Papierbahn in der Weise über-  
tragen wurde, dass ein Naßauftrag zwischen 7 und 10 g/m<sup>2</sup> ent-  
stand; das entspricht einer Trockenschichtdicke von 2,8 bis  
45 4 µm. Die Papierbahn durchlief einen Trockenkanal mit 70 °C  
heißer Luft. Anschließend wurde die cholesterische Schicht



## 24

mit UV-Licht vernetzt. Man erhielt eine brillante dunkelblaue Beschichtung.

- 5      b) Man verfuhr wie in a) unter Verwendung einer Miniemulsion 2, die 97,6 Gew.-% der nematischen Komponenten a1), a2), b) und a3) in einem Molverhältnis von 1,0 : 2,3 : 1,3 : 2,8 und 2,4 Gew.-% der chiralen Komponente c), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a1), a2), a3), b) und c), enthielt. Man erhielt eine brillante rote Beschichtung.

10

Sofern die cholesterische Schicht in a) oder b) noch mit einem Topcoat überzogen wurde, erfolgte die Vernetzung nicht vollständig, sondern wurde einer UV-Bestrahlung mit einer Energie von etwa 100 mJ/cm<sup>2</sup> unterworfen (zum Vergleich: zur vollständigen Aus-  
15 härtung: etwa 225 mJ/cm<sup>2</sup>). Anschließend wurde das Topcoat aufgebracht und die Beschichtung einer UV-Bestrahlung unterworfen. Als Topcoat wurde HHS2-0104, ein Handelsprodukt der BASF-Coatings, dem der Photoinitiator SRO-7641H (Handelsprodukt der BASF Coatings) zugesetzt worden war, verwendet.

20

Bei der Verwendung eines braun bzw. grau bedruckten Papiers als Substrat erhielt man eine goldfarbene bzw. silbrig irisierende Beschichtung.

25 2.2. Erzeugung einer Effektfolienbeschichtung unter Verwendung eines Zweikomponenten-Systems

Die in 2.1 a) und b) beschriebenen, mit Photoinitiator versetzten und verdünnten Miniemulsionen 1 und 2 wurden jeweils in den in  
30 Tabelle 1 aufgeführten Mischungsverhältnissen gemischt.

Die Beschichtung erfolgte wie in 2.1 beschrieben. Man erhielt in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Miniemulsionen die in Tabelle 1 aufgeführten brillanten Beschichtungsfarben mit  
35 Farbflopfs im Bereich von etwa 3 Farbtönen ober- und unterhalb der in der Tabelle ersichtlichen Grundfarbe. So war bei einer grünen Beschichtung ein Farbflopp von blau nach orange zu sehen.

40

45

Tabelle 1

	Miniemulsion 1 [Gew.-%]	Miniemulsion 2 [Gew.-%]	Beschichtungs- farbe	$\lambda_{\max}$ [nm]
5	100	0	violettblau	397
	93	7	violettblau	407
	87	13	violettblau	423
	80	20	violettblau	428
	73	27	blau	439
10	67	33	blau	454
	60	40	blau	479
	53	47	blau	487
	47	53	blaugrün	503
	40	60	grünblau	513
15	33	67	grün	529
	27	73	grüngelb	566
	20	80	gelbgrün	580
	13	87	orange	586
	7	93	rotorange	606
20	0	100	rot	644

### 25 2.3. Herstellung eines Hologramms unter Verwendung eines Zweikomponenten-Systems

Die Vorbehandlung und Beschichtung des Papiers mit der cholesterischen Schicht erfolgte wie in 2.1 beschrieben, unter Verwendung  
 30 der in 2.2, Tabelle 1 aufgeführten Zweikomponenten-Gemische. Nach dem Beschichten wurde ein Hologramm mit Hilfe einer Prägeplatte erzeugt. Anschließend wurde wie in 2.1 beschrieben mit Hilfe von UV-Licht vernetzt und eine Schutzschicht aufgebracht. Man erhielt  
 35 Hologramme mit den in Tabelle 1 aufgeführten brillanten Farben und sehr vielen winkelabhängigen Farbreflexen.

### 2.4. Erzeugung einer Effektbeschichtung auf einer PVC-Folie

Auf eine schwarz gefärbte PVC-Folie wurde unter Auslassung der  
 40 Vorbehandlung eine cholesterische Schicht entsprechend der in 2.1 beschriebenen Vorgehensweise, aufgebracht. Man verwendete ein Zweikomponentengemisch nach 2.2, bestehend aus 33 Gew.-% Miniemulsion 1 und 67 Gew.-% Miniemulsion 2. Man erhielt eine brillante grüne Beschichtung mit einem ausgeprägten Farbflopp von  
 45 blau nach rot.

## 26

## 2.5. Erzeugung einer Effektbeschichtung auf Leder

## Grundierungsformulierung:

- 5 - 150 Gew.-Teile Lepton® Schwarz N (BASF AG; wässrige Pigmentzubereitung)
- 150 Gew.-Teile Lepton® Filler CEN (BASF AG; Füll- und Antiklebemittel; wässrige Dispersion eines Gemischs aus Fettsäureester, Eiweißen und anorganischem Füllstoffen)
- 10 - 50 Gew.-Teile Eukesol® Ölgrund (BASF AG; kationische Ölemulsion)
- 50 Gew.-Teile Wasser
- 200 Gew.-Teile Corialgrund® BAN (weicher, deckender Acrylatbinder)
- 15 - 100 Gew.-Teile Corial® Mikrobinder AM (weicher, penetrierender Acrylatbinder)
- 20 Gew.-Teile Amollan® VC (BASF AG; Verlaufsmittel)
- 10 Gew.-Teile Amollan® E (BASF AG; Verlaufsmittel)
- je nach Bedarf Lepton® Paste VL (BASF AG; Viskositätsmodifizierungsmittel)
- 20

Mit der Grundierungsformulierung der obigen Zusammensetzung wurde die Oberfläche des Rindsleders "Crust" farbig grundiert. Nach dem Trocknen wurde auf die Lederoberfläche der Haftvermittler Astacin® Grund UH (BASF AG) durch Spritzen aufgebracht.

Auf das vorbehandelte Leder wurde eine cholesterische Schicht aufgetragen. Zur Beschichtung verwendete man die in 2.1 a) und b) beschriebenen, mit Photoinitiatoren versetzten und verdünnten Miniemulsionen 1 und 2, die in den in Tabelle 1 (s. 2.2) aufgeführten Mischungsverhältnissen jeweils gemischt wurden. Die Auftragung erfolgte je nach gewünschtem Effekt durch Spritzen, mittels einer Gravurwalze, eines Roll-Coaters oder im Siebdruckverfahren. Die Auftragung erfolgte in der Weise, dass man eine Naßauftragung zwischen 7 und 10 g/m<sup>2</sup> erhielt, das entspricht einer Trockenschichtdicke von 2,8 bis 4 µm. Anschließend wurde das beschichtete Leder in einem Trockenkanal mit 70 °C heißer Luft getrocknet.

Zur Erzeugung eines starken Farbflopps wurde die Beschichtung mit einer Reliefwalze, einer Teflonrolle, durch Druckluft oder Plüsch nachorientiert. Anschließend wurde die cholesterische Schicht mit UV-Licht vernetzt. Man erhielt in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Miniemulsionen die in Tabelle 1 aufgeführten brillanten Farben mit Farbflopp im Bereich von etwa 3 Farbtönen ober- und unterhalb der aus Tabelle 1 ersichtlichen Grundfarben. So wies eine grüne Beschichtung (33 Gew.-% Miniemul-

## 27

sion 1, 67 Gew.-% Miniemulsion 2) einen ausgeprägten Farbflopp von blaugrün nach gelbgrün bis goldfarben auf.

Auf die cholesterische Schicht wurde ein Topcoat folgender Zusammensetzung durch Spritzen aufgebracht:

- 250 Gew.-Teile Lepton® Top (BASF AG; Acrylat-Topcoat)
- 250 Gew.-Teile Astacin® Finish PUM (BASF AG; wässrige 40%ige Polyester-Polyurethan-Dispersion)
- 10 - 500 Gew.-Teile Wasser
- 30 Gew.-Teile Astacin-Härter CN (BASF AG; Isocyanat-Vernetzer)
- Einstellung des Gemischs mit Lepton® Paste VL (BASF AG; Verdickungsmittel) auf Spritzviskosität

15

2.6. Erzeugung einer Effektbeschichtung auf Leder im Transferverfahren

2.6.1. Herstellung einer Transferfolie

20

Eine PET-Folie wurde zur Vorbehandlung mit Elektronenstrahlen gesputtert. Anschließend wurde eine cholesterische Schicht entsprechend dem in 2.1. beschriebenen Verfahren aufgetragen, die cholesterische Schicht getrocknet und mit UV-Licht vernetzt. Zur Beschichtung verwendete man die in 2.1. a) und b) beschriebenen, mit Photoinitiator versetzten und verdünnten Miniemulsionen 1 und 2 in einem Mischungsverhältnis von 33 Gew.-% Miniemulsion 1 zu 67 Gew.-% Miniemulsion 2.

30 2.6.2. Beschichtung des Leders im Transferverfahren

Auf drei unterschiedliche, jeweils wie in 2.5. beschrieben imprägnierte und grundierte Ledertypen (matt; glänzend; spezielles Schuhleder) wurde jeweils ein sogenannter Transfer-Primer, ein Haftvermittler zwischen der Lederoberfläche und der aufzutragenden cholesterischen Schicht, enthaltend 300 Gew.-Teile Luphen® D DS 3482X (BASF Schwarzheide GmbH; ein hitzeaktivierbarer Kleber) und 700 Gew.-Teile Wasser, durch Spritzen aufgebracht.

40 Die nach 2.6.1. hergestellte Transferfolie wurde mit der Cholesterenseite auf das jeweilige Leder aufgebracht und mittels einer hydraulischen Prägepresse für die Narbenprägung von Leder bei 80°C und 100 bar Druck die cholesterische Schicht auf das Leder übertragen. Nach dem Abkühlen wurde die Folie abgezogen. Man erhielt eine grüne Beschichtung mit Farbflopps von blaugrün nach gelbgrün. Auf die cholesterische Schicht wurde durch Aufspritzen ein sogenannter Topcoat-Primer, ein Haftvermittler zwischen der cho-

## 28

lesterischen Schicht und dem aufzutragenden Topcoat, folgender Zusammensetzung aufgebracht:

- 5 - 200 Gew.-Teile Astacin® Grund UH (BASF AG; aromatisches Polyesterurethan)
- 20 Gew.-Teile Astacin® Härter CN (BASF AG; Isocyanat-Vernetzer)
- 500 Gew.-Teile Wasser
- 300 Gew.-Teile Ethanol

10

Anschließend wurden je nach Ledertyp drei unterschiedliche Topcoats folgender Zusammensetzung durch Spritzen aufgebracht:

## 15 Glänzendes Leder - glänzendes Topcoat :

- 700 Gew.-Teile Astacin® Top LH (BASF AG; aliphatisches Polyesterurethan)
- 20 - 5 Gew.-Teile Corial® Härter AZ (BASF AG; Trimethylolpropan-tris( $\beta$ -aziridino)propionat)
- 300 Gew.-Teile Wasser

## Mattes Leder - mattes Topcoat :

- 25 - 400 Gew.-Teile Astacin® Top LH
- 300 Gew.-Teile Astacin® Matt MA (BASF AG; aliphatisches Polyesterurethan und anorganische Mattierungsmittel)
- 300 Gew.-Teile Wasser
- 6 Gew.-Teile Corial® Härter AZ

30

## Schuhleder - teilglänzendes Topcoat :

- 6 Gew.-Teile Corial® Härter AZ
- 75 Gew.-Teile Luron Lustre TE (BASF AG; Casein-Wachs-Zubereitung)
- 35 - 25 Gew.-Teile Luron Top (BASF AG; wässrige Casein-Zubereitung)
- 575 Gew.-Teile Wasser
- 200 Gew.-Teile Lepton® Top LD 6626 (BASF AG; Polyacrylat)
- 40 - 100 Gew.-Teile Lepton® Top LB (BASF AG; wässrige Polyacrylat-Wachs-Zubereitung)
- 20 Gew.-Teile Lepton® Wachs CS (BASF AG; kationische Emulsion eines siliconhaltigen Polymers)

45

## Patentansprüche

- 5 1. Lagerstabile wässrige Miniemulsion, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:
- 10 a) wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer, ausgewählt unter polyfunktionell polymerisierbaren Monomeren, monofunktionell polymerisierbaren Monomeren oder Gemische davon;
- 15 b) wenigstens eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- c) wenigstens ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer.
- 20 2. Miniemulsion nach Anspruch 1, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:
- a1) wenigstens ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer;
- 25 a2) wenigstens zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere;
- b) wenigstens eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und
- 30 c) wenigstens ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer.
- 35 3. Miniemulsion nach Anspruch 1 oder 2, wobei die nematischen Komponenten die gleiche mesogene Gruppe aufweisen.
4. Miniemulsion nach Anspruch 2, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:
- 40 a1) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer,
- a2) zwei achirale nematische monofunktionell polymerisierbare Monomere,
- 45

## 30

a3) ein achirales nematisches difunktionell polymerisierbares Monomer,

5 b) eine achirale nematische nicht polymerisierbare Verbindung und

c) ein chirales di- oder monofunktionell polymerisierbares Monomer,

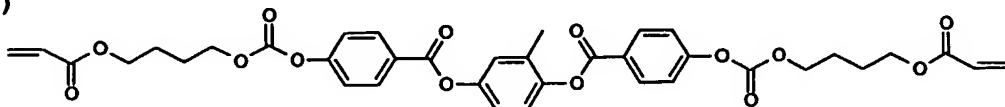
10 wobei die nematischen Komponenten a1), a2) und b) die gleiche mesogene Gruppe aufweisen und a3) eine von dieser verschiedene mesogene Gruppe aufweist.

15 5. Miniemulsion nach einem der Ansprüche 2 bis 4, worin die mesogene Gruppe der nematischen Komponenten a1), a2) und b) einen substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein enthält.

6. Miniemulsion nach Anspruch 5, deren disperse Phase folgende Komponenten umfasst:

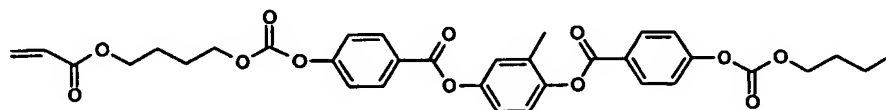
20

a1)

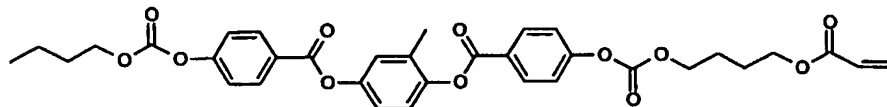


25

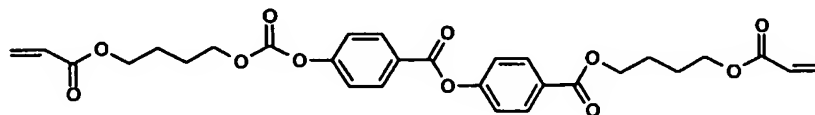
a2)



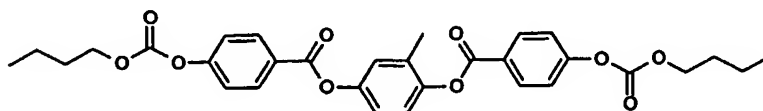
30 und



35 a3)



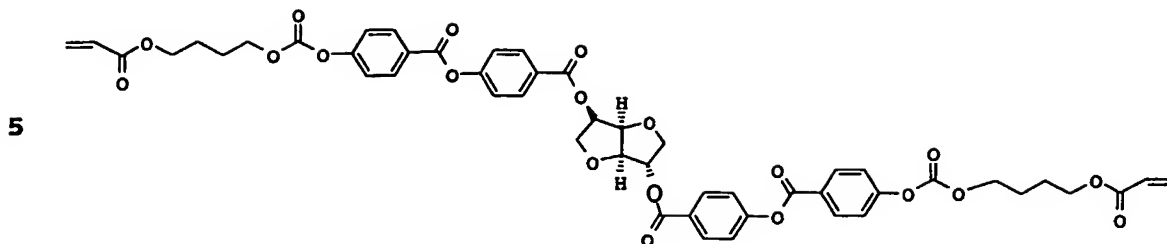
40 b)



45

31

c)



10

7. Miniemulsion nach einem der Ansprüche 5 oder 6, die 60 bis 99,7 Mol% der Komponenten a1), a2) und b), 0 bis 39 Mol% der Komponente a3) und 0,3 bis 10 Mol% der Komponente c) enthält, wobei das Molverhältnis der Komponenten a1) : a2) : b) im Bereich von 1 : 1,5-3,0 : 0,5-1,5 liegt.

15

8. Miniemulsion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die höchstens 5 Gew.-% Hilfsstoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht der dispersen Phase, enthält.

20

9. Miniemulsion nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer volumenmittleren Tröpfchengröße der dispersen Phase von 100 bis 600 nm.

25 10. Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen wässrigen Miniemulsion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man alle Bestandteile der dispersen Phase zunächst in konventioneller Weise emulgiert und die dabei erhältliche konventionelle Emulsion anschließend mit einem Hochdruckhomogenisator behandelt.

30

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch bei einem Druck von 50 bis 2000 bar emulgiert.

35 12. Verwendung der lagerstabilen wässrigen Miniemulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Beschichten oder Bedrucken flexibler und starrer Substrate.

40 13. Verfahren zum Beschichten oder Bedrucken von flexiblen und starren Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine lagerstabile wässrige Miniemulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf das Substrat aufbringt, gegebenenfalls orientiert, gegebenenfalls trocknet und polymerisiert.

45



## 32

14. Mit einer Beschichtung oder einem Druck mit einer lagerstabilen wäßrigen Miniemulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 versehene Gegenstände.
- 5 15. Zweikomponenten-System enthaltend zwei lagerstabile wäßrige Miniemulsionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin bei ansonsten gleicher Zusammensetzung die Konzentrationen der Komponenten c) jeweils unterschiedlich sind.
- 10 16. Zweikomponenten-System nach Anspruch 15, wobei die Konzentrationen der Komponente c) jeweils so gewählt sind, dass die erste Emulsion eine LC-Effektbeschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich von 300 bis 400 nm und die zweite Emulsion eine LC-Effektbeschichtung mit einer Reflexionswellenlänge im Bereich 600 bis 800 nm ergibt.
- 15
17. Verwendung des Zweikomponenten-Systems nach einem der Ansprüche 15 oder 16 zur Herstellung einer LC-Effektbeschichtung mit definierter Reflexionswellenlänge.
- 20
18. Verwendung nach Anspruch 17 in Druckverfahren.

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00944

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K19/46 C09K19/58 C09K19/02 C09K19/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 328 436 A (BASF AG) 24 February 1999 (1999-02-24) page 3, line 36 -page 11, line 6 page 29, line 31 -page 32, line 45 page 37, line 16 -page 40, line 14 examples 1-3 claims	1-18
A	DE 197 38 369 A (BASF AG) 25 March 1999 (1999-03-25) cited in the application page 4, line 37 -page 24, line 36; claims -/--	1-18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2003

Date of mailing of the international search report

04/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00944

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 02597 A (BASF AG) 1 February 1996 (1996-02-01) cited in the application page 4, line 15 -page 16, line 45 page 27, line 41 -page 28, line 3; claims	1-18
A	& EP 0 793 693 A (BASF AG) 10 September 1997 (1997-09-10) cited in the application -----	
A	DE 197 16 822 A (BASF AG) 29 October 1998 (1998-10-29) page 1 -page 17 page 36 -page 39; claims -----	1-18
A	US 4 952 334 A (HAKEMI HASSAN A ET AL) 28 August 1990 (1990-08-28) page 1, line 1 -page 4, line 68; claims -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00944

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2328436	A	24-02-1999	DE 19835730 A1	25-02-1999
			JP 11116538 A	27-04-1999
			NL 1009835 C2	22-06-1999
			NL 1009835 A1	22-02-1999
DE 19738369	A	25-03-1999	DE 19738369 A1	25-03-1999
			DE 59807086 D1	06-03-2003
			WO 9911733 A1	11-03-1999
			EP 1273646 A1	08-01-2003
			EP 1017755 A1	12-07-2000
			JP 2001515094 T	18-09-2001
			US 6410130 B1	25-06-2002
WO 9602597	A	01-02-1996	DE 4441651 A1	25-04-1996
			DE 19532419 A1	06-03-1997
			AT 178636 T	15-04-1999
			BR 9510303 A	11-11-1997
			CN 1166851 A	03-12-1997
			CZ 9701529 A3	17-06-1998
			DE 59505609 D1	12-05-1999
			WO 9602597 A2	01-02-1996
			EP 0793693 A2	10-09-1997
			ES 2130680 T3	01-07-1999
			JP 10508882 T	02-09-1998
			US 5798147 A	25-08-1998
DE 19716822	A	29-10-1998	DE 19716822 A1	29-10-1998
			WO 9847979 A1	29-10-1998
			EP 0977822 A1	09-02-2000
			JP 2001521538 T	06-11-2001
US 4952334	A	28-08-1990	US 4842754 A	27-06-1989

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00944

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K19/46 C09K19/58 C09K19/02 C09K19/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 328 436 A (BASF AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Seite 3, Zeile 36 -Seite 11, Zeile 6 Seite 29, Zeile 31 -Seite 32, Zeile 45 Seite 37, Zeile 16 -Seite 40, Zeile 14 Beispiele 1-3 Ansprüche	1-18
A	DE 197 38 369 A (BASF AG) 25. März 1999 (1999-03-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 37 -Seite 24, Zeile 36; Ansprüche	1-18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Serbetsoğlu, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00944

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 02597 A (BASF AG) 1. Februar 1996 (1996-02-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 15 -Seite 16, Zeile 45 Seite 27, Zeile 41 -Seite 28, Zeile 3; Ansprüche	1-18
A	& EP 0 793 693 A (BASF AG) 10. September 1997 (1997-09-10) in der Anmeldung erwähnt -----	
A	DE 197 16 822 A (BASF AG) 29. Oktober 1998 (1998-10-29) Seite 1 -Seite 17 Seite 36 -Seite 39; Ansprüche -----	1-18
A	US 4 952 334 A (HAKEMI HASSAN A ET AL) 28. August 1990 (1990-08-28) Seite 1, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 68; Ansprüche -----	1

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00944

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2328436	A	24-02-1999	DE 19835730 A1	25-02-1999
			JP 11116538 A	27-04-1999
			NL 1009835 C2	22-06-1999
			NL 1009835 A1	22-02-1999
DE 19738369	A	25-03-1999	DE 19738369 A1	25-03-1999
			DE 59807086 D1	06-03-2003
			WO 9911733 A1	11-03-1999
			EP 1273646 A1	08-01-2003
			EP 1017755 A1	12-07-2000
			JP 2001515094 T	18-09-2001
			US 6410130 B1	25-06-2002
WO 9602597	A	01-02-1996	DE 4441651 A1	25-04-1996
			DE 19532419 A1	06-03-1997
			AT 178636 T	15-04-1999
			BR 9510303 A	11-11-1997
			CN 1166851 A	03-12-1997
			CZ 9701529 A3	17-06-1998
			DE 59505609 D1	12-05-1999
			WO 9602597 A2	01-02-1996
			EP 0793693 A2	10-09-1997
			ES 2130680 T3	01-07-1999
			JP 10508882 T	02-09-1998
			US 5798147 A	25-08-1998
DE 19716822	A	29-10-1998	DE 19716822 A1	29-10-1998
			WO 9847979 A1	29-10-1998
			EP 0977822 A1	09-02-2000
			JP 2001521538 T	06-11-2001
US 4952334	A	28-08-1990	US 4842754 A	27-06-1989

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**